

PCT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE
in its capacity as elected Office

Date of mailing: 19 April 2001 (19.04.01)	
International application No.: PCT/JP99/05654	Applicant's or agent's file reference: FP-6255PCT
International filing date: 14 October 1999 (14.10.99)	Priority date:
Applicant: IWAKIRI, Ryuji et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:
01 November 1999 (01.11.99)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer: J. Zahra Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁸ C 09 D 1 2 7 / 1 2, 5 / 0 3

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁸ C 09 D 1 2 7 / 1 2, 5 / 0 3

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), CAOLD (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 3-95276, A (日本油脂株式会社), 19. 4月. 1991 (19. 04. 91), 特許請求の範囲, 製造例 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5
A	J P, 6-184243, A (ダイキン工業株式会社), 5. 7月. 1994 (05. 07. 95), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5
A	J P, 61-148208, A (株式会社クラレ), 5. 7月. 1986 (05. 07. 86), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 02. 12. 99

国際調査報告の発送日

14.12.99

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
近藤 政克

4 V 9 7 3 4

電話番号 03-3581-1101 内線 3483



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05654

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ C09D127/12, 5/03

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ C09D127/12, 5/03

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN), CAOLD (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 3-95276, A (NOF Corporation), 19 April, 1991 (19.04.91), Claims; production example (Family: none)	1, 2, 4, 5
A	JP, 6-184243, A (Daikin Industries, Ltd.), 05 July, 1995 (05.07.95), Claims (Family: none)	1-5
A	JP, 61-148208, A (Kuraray Co., Ltd.), 05 July, 1986 (05.07.86), Claims (Family: none)	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 December, 1999 (02.12.99)

Date of mailing of the international search report
14 December, 1999 (14.12.99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



E P



P C T

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)
〔P C T 1 8 条、P C T 規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 F P - 6 2 5 5 P C T	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(P C T / I S A / 2 2 0) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 P C T / J P 9 9 / 0 5 6 5 4	国際出願日 (日.月.年) 1 4 . 1 0 . 9 9	優先日 (日.月.年)
出願人 (氏名又は名称) ダイキン工業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (P C T 1 8 条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 (P C T 規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。



特許法第17条の2の規定による補正の掲載

平 4. 1. 24 発行

昭和 59 年特許願第 271563 号 (特開昭 61-148208 号, 昭和 61 年 7 月 5 日 発行 公開特許公報 61-1483 号掲載) については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3 (3)

Int. Cl. 5	識別記号	庁内整理番号
C08F 18/04		6904-4J

平成 4. 1. 24 発行
手続補正書

平成 3 年 8 月 29 日

特許庁長官 深沢 亘 殿



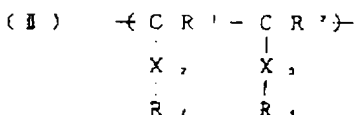
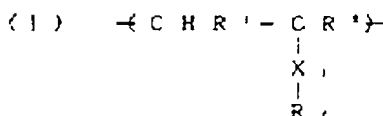
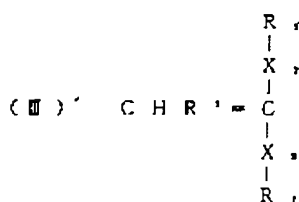
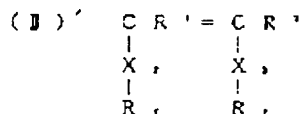
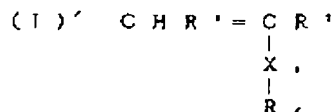
1. 事件の表示
特願昭 59-271563 号
2. 発明の名称
ポリビニルエステル系重合体の製造方法 (新名称)
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
倉敷市酒津1521番地
(103) 株式会社 クラレ
代表取締役 中村 尚夫
4. 代理人
倉敷市酒津2045の1
株式会社 クラレ内
電話倉敷0864(25)9325(直通)
(6747) 井 理 士 本 多 堅
(東京連絡先)
株式会社 クラレ特許部
電話東京03(3297)0427
5. 補正の対象
明細書の「発明の名称」の欄、「特許請求の範囲」の欄
および「発明の詳細な説明」の欄



特許庁

6. 補正の内容

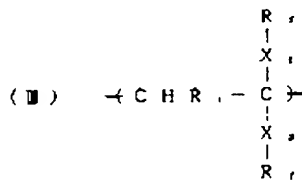
- (1) 明細書の発明の名称の欄および特許請求の範囲の欄を別紙のとおり補正する。
- (2) 明細書第2頁第9~10行および同頁12~13行の「ポリビニルエステル系重合体」を「ポリビニルエステル系重合体の製造方法」にそれぞれ補正する。
- (3) 明細書第4頁第17行~第5頁第2行の「このような状況下において……本発明を完成したものである。」を「このような状況下において、本発明者らは、下記の一般式(Ⅰ)′~(Ⅲ)′で表わされる少なくとも一種の含フッ素単量体とビニルエステルとを共重合することを特徴とする下記の一般式(Ⅰ)~(Ⅲ)で表わされる含フッ素単量体単位の少なくとも一種を含有するポリビニルエステル系重合体の製造方法を見出し、本発明を完成したものである。」





平成 4. 1. 24 発行

(5) 明細書第11頁第10行の「本発明の」を「本発明の製造方法によつて得られた」に補正する。



(但し、 R_1 、 R_2 はH、 CH_3 などの低級アルキル基、 $COOR$ 、 $CONR_2$ 、 $COOM$ またはCNから選ばれた基(R はH、 CH_3 などの低級アルキル基を示し、 M はアルカリ金属またはアンモニウム基を示す)を示す。 X_1 は含フッ素基を示す。 X_1 、 X_2 、 X_3 は連結基を示す。)に補正する。

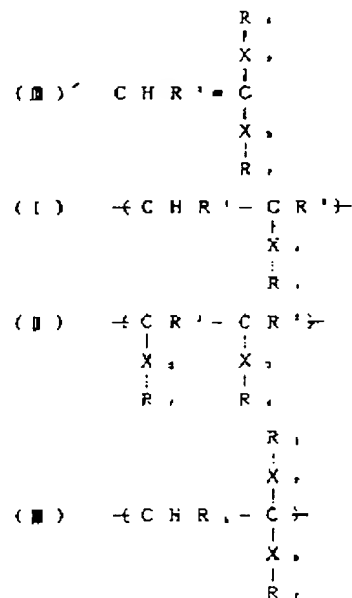
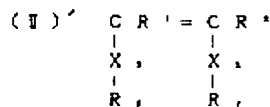
(4) 明細書第7頁第10行～第8頁下から第7行の「下記の(Ⅰ)′～(Ⅲ)′式で……具体例としては次のものが挙げられる。」を「一般式(Ⅰ)′～(Ⅲ)′式で表わされる含フッ素単量体をビニルエステルと共重合することによつて製造される。一般式(Ⅰ)′～(Ⅲ)′で表わされる含フッ素単量体の具体例としては次のものが挙げられる。」に補正する。

「1. 発明の名称

ポリビニルエステル系重合体の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 下記的一般式(Ⅰ)′～(Ⅲ)′で表わされる少なくとも一種の含フッ素単量体とビニルエステルとを共重合することを特徴とする下記の一般式(Ⅰ)′～(Ⅲ)′で表わされる含フッ素単量体単位の少なくとも一種を含有するポリビニルエステル系重合体の製造方法。



(但し、 R_1 、 R_2 はH、 CH_3 などの低級アルキル基、 $COOR$ 、 $CONR_2$ 、 $COOM$ またはCNから選ばれた基(R はH、 CH_3 などの低級アルキル基を示し、 M はアルカリ金属また



はアンモニウム基を示す)を示す。Rは含フ
ッ素基を示す。X₁、X₂、X₃は連結基を示す。

平成 4. 1. 24 発行



(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年4月19日 (19.04.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/27208 A1

- (51) 国際特許分類: C09D 127/12, 5/03 谷澤大輔 (TANIZAWA, Daisuke) [JP/JP], 津田暢彦 (TSUDA, Nobuhiko) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP99/05654
- (22) 国際出願日: 1999年10月14日 (14.10.1999)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岩切龍治 (IWAKIRI, Ryuji) [JP/JP], 深川亮一 (FUKAGAWA, Ryoichi) [JP/JP], 田野恵祐 (TANO, Keisuke) [JP/JP].
- (74) 代理人: 朝日奈宗太, 外 (ASAHINA, Sohta et al.); 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): AU, CN, JP, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- 添付公開書類:
国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。



WO 01/27208 A1

(54) Title: THERMOSETTING POWDER COATING COMPOSITION

(54) 発明の名称: 熱硬化型粉体塗料

(57) Abstract: A thermosetting powder coating composition comprising a fluoropolymer, a polyester polymer, and a hardener, wherein the fluoropolymer is a fluoropolymer (A) comprising fluoroolefin units and vinyl ester units and having crosslinkable reactive groups or the polyester polymer is a polyester polymer (I) comprising isophthalic acid units and/or 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid units as essential structural units and having crosslinkable reactive groups. This composition can attain an improved balance between weatherability and coating film appearance, e.g., gloss and smoothness, although weatherability has been inconsistent with coating film appearance in thermosetting powder coating compositions.

/ 続葉有 /



(57) 要約:

含フッ素重合体とポリエステル重合体とを併用し硬化剤を含有する熱硬化型粉体塗料組成物において、含フッ素重合体として、フルオロオレフィン単位およびビニルエステル単位を含み架橋性反応基を有する含フッ素重合体（A）を使用するか、またはポリエステル重合体として、イソフタル酸および／または1，4-シクロヘキサジカルボン酸を必須構成単位として有し、架橋性反応基を有するポリエステル重合体（I）を使用する。この組成物によれば、熱硬化型粉体塗料組成物における相反する課題である耐候性の向上と塗膜外観、たとえば光沢や平滑性をバランスよく向上させることができる。

明 細 書

熱硬化型粉体塗料技術分野

本発明は、粉体塗料の樹脂成分として熱硬化型フッ素樹脂と熱硬化型ポリエステル樹脂とを含み、耐候性および塗膜外観のいずれにもバランスよく優れた熱硬化型粉体塗料に関する。

背景技術

熱硬化型粉体塗料は有機溶剤を使用しない点から環境問題に対応でき、さらに塗膜性能も優れているため、工業用塗料分野で広く利用されている。こうした熱硬化型粉体塗料としてはアクリル樹脂系、ポリエステル系などが知られている。

しかし、たとえばアクリル樹脂系は、比較的安価であり、優れた塗膜外観が得られるという利点があるが、耐候性が不十分であり、また他の樹脂系の粉体塗料と塗装ラインを共用している場合、微量の混入で塗膜外観を低下させることから、塗装ラインを隔離しなければならないという問題がある。

ポリエステル系も比較的安価であり顔料分散性がよく、塗膜外観に優れるという利点があるが、耐候性がアクリル樹脂系よりもさらに不十分であり、屋外などの塗装物に使用しづらいという欠点を有している。

耐候性に優れた粉体塗料としてフッ素樹脂系の熱硬化型粉体塗料が知られている（特公平6-104792号

公報、特開平 6 - 3 4 5 8 2 2 号公報、特開平 6 - 1 8 4 2 4 3 号公報など)。しかしフッ素樹脂系の粉体塗料は高価であり、また基材との密着性が不十分であるほか、塗膜外観、特に塗膜の平滑性に劣り、またブロッキングを起こしやすく貯蔵安定性に問題がある。

これらの問題を解消しようとする検討も行なわれており、たとえばポリエステル系の粉体塗料では多価アルコール成分としてネオペンチルグリコールを使用し、また多価カルボン酸成分としてイソフタル酸を使用することにより耐候性を高める試みがなされている（特開平 9 - 7 1 7 3 8 号公報、特開平 1 1 - 1 0 0 5 4 8 号公報）。しかし、ネオペンチルグリコールやイソフタル酸成分を増やすとフッ素樹脂には劣るものの耐候性は向上するが、塗膜の柔軟性ひいては塗膜の物理特性が低下するという問題がある。

これらの問題をポリエステルとのブレンド系で解消しようとする提案がなされている（特許第 2 8 8 6 9 1 4 号明細書）。この特許発明ではヒドロキシル基含有フッ素樹脂とヒドロキシル基含有ポリエステル樹脂とのブレンド系が開示されている。しかしこの系では密着性、貯蔵安定性は改善されるが、含フッ素重合体とポリエステル重合体との相溶性が不十分であり塗膜の外観が改善されず、また耐候性も充分でない。

発明の開示

本発明は、前記の課題、特にバランスよく耐候性と塗膜外観を向上させるという課題をつぎの手段で解決したものである。

すなわち、含フッ素重合体とポリエステル重合体とを併用し硬化剤を含有する熱硬化型粉体塗料組成物において、

含フッ素重合体として、フルオロオレフィン単位およびビニルエステル単位を含み架橋性反応基を有する含フッ素重合体（A）を使用するか、または

ポリエステル重合体として、イソフタル酸および／または1,4-シクロヘキサジカルボン酸を必須構成単位として有し、架橋性反応基を有するポリエステル重合体（I）を使用する

ことを特徴とする発明に関する。以下、前者の発明を「発明1」と言い、後者の発明を「発明2」と言う。

発明1は、前記特定の含フッ素重合体（A）と架橋性反応基を有するポリエステル重合体（B）と硬化剤とからなる熱硬化型粉体塗料組成物である。特に含フッ素重合体（A）中のビニルエステル単位の分子量としては70～400であるものが好ましく、また前記ビニルエステル単位がパーサチック酸ビニル単位および／または安息香酸ビニル単位であるものが好ましい。

この発明1によれば、得られる塗膜の耐候性および塗膜外観をバランスよく向上させることができるうえ、さらに基材への密着性を改善することができ、しかも粉体塗料自体の貯蔵安定性にも優れた粉体塗料組成物を提供できる。

また発明2は、前記特定のポリエステル重合体（I）と架橋性反応基を有する含フッ素重合体（II）と硬化剤とからなる熱硬化型粉体塗料組成物である。前記特定のポリエステル重合体（I）としては、多塩基酸成分とし

てイソフタル酸および／または 1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸を含有し、ポリオール成分として炭位の水素がアルキル基で置換された多価アルコールを含有するポリエステル重合体であることが好ましい。

この発明 2 によれば、得られる塗膜の耐候性および塗膜外観をバランスよく向上させることができるうえ、さらに塗膜の物理的性質、たとえば可撓性などを低下させることのない粉体塗料組成物を提供できる。

発明を実施するための最良の形態

以下、まず発明 1 から具体的に説明する。

発明 1 は、特定の単量体を有する熱硬化型含フッ素重合体 (A) に熱硬化型ポリエステル重合体 (B) を混合することにより、塗膜外観を悪化させることなく、基材密着性や耐候性、粉体の貯蔵安定性 (耐ブロッキング性) をさらに向上させる点に特徴がある。

発明 1 で使用する熱硬化型含フッ素重合体 (A) は、フルオロオレフィン単位のほかにビニルエステル単位を必須成分として含有するものである。

フルオロオレフィンとしては、たとえばテトラフルオロエチレン、モノフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレンなどが例示され、塗膜に要求される性状、他の共重合体成分または硬化剤との組み合わせに応じ適宜選択することができる。また、これらフルオロオレフィンは 2 種以上を使用することもできる。特に好ましいフルオロオレフィンとしては、共重合反応性、耐候性などの点から、

テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンなどのパーフルオロオレフィン、クロロトリフルオロエチレンである。

必須の構成単位として含有させるビニルエステル単位は、含フッ素重合体の融点またはガラス転移点を下げ、塗装作業性をさらに向上せしめる働き、塗膜に適当な硬度、可とう性、光沢などの物性を付与する働き、さらにポリエステル樹脂との相溶性を向上させる働きを有する。

かかるビニルエステル単位としては、フルオロオレフィンと共重合可能な程度に活性な不飽和基を有し、塗膜の耐候性を著しく損わないものか採用される。具体例としては、たとえば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、*n*-酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、吉草酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カブロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、カプリン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、パラ-*tert*-ブチル安息香酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル、モノクロル酢酸ビニル、アジピン酸ビニル、アクリル酸ビニル、メタクリル酸ビニル、クロトン酸ビニル、ソルビン酸ビニル、桂皮酸ビニル、ウンデシレン酸ビニルなどの1種または2種以上があげられる。これらのうちポリエステル樹脂との相溶性の点からパーサチック酸ビニル、安息香酸ビニルが好ましい。

ビニルエステル単量体は、フルオロオレフィンとの共重合性の点から分子量が70～400であるものが好ましく、特に100～250のものが好ましい。

ビニルエステル単位の含有量は、含フッ素重合体中の

1 ~ 30 重量%、好ましくは5 ~ 25 重量%であり、この範囲よりも多いと耐候性が低下し、少ないとホリエステル樹脂との相溶性が低下する。

発明1に使用する含フッ素重合体は、さらに必要により、共単量体を共重合してもよい。そのような任意単量体としては、エチレン性不飽和化合物が好適であり、たとえばエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテル類；エチルアリルエーテル、プロピルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、イソブチルアリルエーテル、シクロヘキシルアリルエーテルなどのアルキルアリルエーテル類；エチルアリルエステル、プロピルアリルエステル、ブチルアリルエステル、イソブチルアリルエステル、シクロヘキシルアリルエステルなどのアルキルアリルエステル類；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのアルケン類；アクリル酸、メタクリル酸；エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートなどのアクリル酸またはメタクリル酸のエステル類；またはこれらの部分的にフッ素置換された化合物などがあげられる。かかる任意共単量体は1種または2種以上を選択して使用してもよい。

これら任意共単量体としては、フルオロオレフィンとの共重合性の優れるビニル系、アリル系化合物またはア

ルケン類が好ましく採用される。また、アリル系のアルキルエステルあるいはビニル系またはアリル系のアルキルエーテルを採用する場合、アルキル基は炭素数2～10程度の直鎖状、分岐状または脂環状のアルキル基を好適に使用することができる。

発明1に用いる熱硬化型含フッ素重合体(A)の架橋性反応基としては、水酸基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、メルカプト基、グリシジル基、イソシアネート基などがあけられる。かかる架橋性反応基の共重合体への導入方法は、架橋性反応基を有する単量体を共重合せしめる方法、共重合体の一部を分解せしめる方法、共重合体の反応基に架橋性反応基を与える化合物を反応せしめる方法などの手段があげられる。

共重合法によって好適な架橋性反応基を導入し得る共単量体としては、たとえば水酸基を有するかまたは水酸基に変換され得る基を有する単量体であって、フルオロオレフィンと共重合可能な二重結合を有する単量体があげられる。具体例としては、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシイソブチルビニルエーテル、ヒドロキシシクロヘキシルビニルエーテルなどのヒドロキシアルキルビニルエーテル類；ヒドロキシ酢酸ビニル、ヒドロキシプロピオン酸ビニル、ヒドロキシ酪酸ビニル、ヒドロキシ吉草酸ビニル、ヒドロキシイソ酪酸ビニル、ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸ビニルなどのヒドロキシアルキルカルボン酸とビニルアルコールとのエステル類；ヒドロキシエチルアリルエーテル、ヒドロキシプロピルアリルエーテル、ヒドロキシ

ブチルアリルエーテル、ヒドロキシイソブチルアリルエーテル、ヒドロキシシクロヘキシルアリルエーテルなどのヒドロキシアルキルアリルエーテル類；ヒドロキシエチルアリルエステル、ヒドロキシプロピルアリルエステル、ヒドロキシブチルアリルエステル、ヒドロキシイソブチルアリルエステル、ヒドロキシシクロヘキシルアリルエステルなどのヒドロキシアリルエステル類；2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのアクリル酸またはメタクリル酸のヒドロキシアルキルエステル類；これらの部分的にフッ素置換された化合物などの1種または2種以上があげられる。水酸基導入用の共単量体としては、これのうちの1種または2種以上を選択して使用してもよい。

またカルボキシル基を有する共単量体としては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、無水フマル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、ウンデシレン酸などの α 、 β -不飽和カルボン酸などのほか、パーフルオロブテン酸などのフッ素置換単量体、アリルオキシプロピオン酸などのカルボキシルアルキルアリルエーテルなどがあげられる。また、グリシジル基を有する共単量体としては、たとえばグリシジル(メタ)アクリレート、グリシジルビニルエーテル、グリシジルアリルエーテルなどがあげられる。アミノ基を有する共単量体としては、たとえばアミノアルキルビニルエーテル、アミノアルキルアリルエーテルなどがあげられる。アミド基を有する共量体としては、たとえば(メタ)

アクリルアミド、メチロールアクリルアミドなどがあげられる。ニトリル基を有する共単量体としては、たとえば（メタ）アクリロニトリルなどがあげられる。イソシアネート基を有する共単量体としては、たとえばビニルイソシアネート、イソシアネートエチルアクリレートなどがあげられる。活性ハロゲン基を有する共単量体としては、たとえば塩化ビニル、塩化ビニリデンなどがあげられる。

架橋性反応基導入用共単量体としては、フルオロオレフィンとの共重合性に優れる点から、特にビニル系またはアリル系のエーテルまたはエステル化合物を採用することが好ましい。

また、共重合体の一部を分解せしめる方法としては、重合後加水分解可能なエステル基を有する単量体を共重合せしめた後、共重合体を加水分解することにより、共重合体中にカルボキシル基を生成せしめる方法が例示される。また、このようにエステル加水分解を行わずに直接硬化反応において、エステル交換反応で架橋結合を形成させることもできる。

共重合体に架橋性反応基を与える化合物を反応せしめる方法としては、たとえば水酸基含有含フッ素共重合体に無水コハク酸などの二価カルボン酸無水物を反応させることによりカルボキシル基を導入する方法などが好適に採用することができる。

以上の点から、熱硬化型含フッ素重合体（A）の例としては、たとえばテトラフルオロエチレン／シクロヘキシルビニルエーテル／パーサチック酸ビニル／ヒドロキシブチルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチ

レン、シクロヘキシルビニルエーテル、安息香酸ビニル、ヒドロキシブチルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン、*p*-tertブチル安息香酸ビニル、ヒドロキシブチルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン、シクロヘキサフルオロプロピレン、エチレン、パーサチック酸ビニル、ヒドロキシブチルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン、シクロヘキサフルオロプロピレン、エチレン、*p*-tertブチル安息香酸ビニル、ヒドロキシブチルビニルエーテル共重合体、クロロトリフルオロエチレン、シクロヘキシルビニルエーテル、パーサチック酸ビニル、ヒドロキシブチルビニルエーテル共重合体、クロロトリフルオロエチレン、シクロヘキシルビニルエーテル、安息香酸ビニル、ヒドロキシブチルビニルエーテル共重合体などが例示される。

また、発明 1 の熱硬化性粉体塗料組成物に用いられる熱硬化型含フッ素重合体 (A) はフッ素含有量が 10 重量%以上であることが望ましい。フッ素含有量が 10 重量%未満の場合には十分な耐候性を有する塗膜を得ることができない。

また、熱硬化型含フッ素重合体 (A) は、100～180℃で測定したときの MFR が 0.1～100 g/10 分の範囲にあることが望ましい。低温側の 100℃で測定したときの MFR が 0.1 g/10 分より小さいと、顔料などの他の添加剤との混練時に樹脂の熔融性が充分でなく得られた塗膜は発色性、耐候性、耐衝撃性に劣るものとなる。また高温側の 180℃の MFR が 100 g

／ 10 分よりも大きくなると、溶融混練時の樹脂の粘度が低くなり溶融混練が充分でなく、やはり得られた塗膜は発色性、耐候性、耐衝撃性に劣るものとなる。

さらに、熱硬化型含フッ素重合体（A）は 30 ～ 120℃ のガラス転移温度を有していることが望ましい。ガラス転移温度が 30℃ 以下では得られた塗料組成物の貯蔵安定性が充分でなく、また 120℃ を超えると溶融混練性が低下し、顔料などの他の添加剤を溶融混練過程で充分に分散できなくなる。

発明 1 においては、熱硬化型含フッ素重合体として前記した特定重合体（A）を使用する限り、粉体塗料組成物の他方の樹脂成分である熱硬化型ポリエステル重合体（B）としては、耐候性に優れたものであれば特に制限されず、公知の架橋性反応基含有ポリエステル重合体を使用できる。

熱硬化型ポリエステル重合体（B）に導入される架橋性反応基としては、水酸基、カルボキシル基などがある。水酸基およびカルボキシル基は多価カルボン酸成分と多価アルコール成分との反応モル比を調整することにより任意の量で導入することができる。水酸基価としては 14 ～ 100 mg KOH / g、好ましくは 25 ～ 60 mg KOH / g であり、酸価としては 15 ～ 50 mg KOH / g である。

熱硬化型ポリエステル重合体（B）の具体例としては、多価カルボン酸成分として芳香族多価カルボン酸、脂肪族多価カルボン酸またはそれらの酸無水物などがあげられ、たとえばイソフタル酸、無水フタル酸、テレフタル酸、無水コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライ

ン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸などがあげられる。これらの多価カルボン酸のうち特に耐候性が向上する点から環状構造を含む多価カルボン酸、特にイソフタル酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸の単独あるいは組合わせで使用するとか好ましい。

一方の多価アルコール成分としては、従来よりポリエステル合成に使用されている多価アルコールが使用できる。具体例としては、たとえばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノールなどの脂肪族グリコール類があげられるが、 β 位の水素がアルキル基で置換された多価アルコールを含有することが、耐候性の面から好ましい。具体例としては、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール（ネオペンチルグリコール）、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、ヒドロキシビバリルヒドロキシビバレート、水素添加ビスフェノールA、1,4-シクロヘキサンジメタノールなどが例示される。また少量であれば、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、ビスフェノールSのエチレンオキシド付加物などの芳香族ジオール類やトリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールなどの3価のアルコール類があげられる。

発明1の熱硬化型粉体塗料組成物の樹脂成分は、以上の熱硬化型ポリエステル重合体（B）の1種または2種以上と特定の含フッ素重合体（A）の1種または2種以

上とからなる。重合体（A）と重合体（B）との混合割合（A）／（B）は、重量比で $99/1 \sim 1/99$ という広い範囲が採用できるが、ポリエステル樹脂（B）の耐候性改良の面から好ましくは $99/1 \sim 50/50$ である。含フッ素重合体（A）が少なすぎると耐候性が向上する程度が小さくなる。しかしポリエステル重合体（B）として後述する特定のポリエステル重合体（I）を使用するときには、（A）／（B）を $1/99 \sim 50/50$ 、好ましくは $25/75 \sim 50/50$ としても目的に応じたバランスの耐候性と塗膜外観が得られる。

発明 1 の熱硬化型粉体塗料組成物は上記樹脂成分に硬化剤を配合して製造される。そのほか、粉体塗料で通常使用されている各種の添加剤も配合できるが、これらの硬化剤や添加剤は発明 2 でも使用できるので、まとめて後述する。さらに粉体塗料組成物の調製方法や被塗装物、塗装方法なども発明 2 と共通するので後述する。

つぎに発明 2 について具体的に説明する。

発明 2 は、熱硬化型ポリエステル重合体として、イソフタル酸および／または 1, 4-シクロヘキサジカルボン酸を必須構成単位として有し、架橋性反応基を有するポリエステル重合体という特定の熱硬化型ポリエステル重合体（I）を使用する点に特徴がある。

イソフタル酸および／または 1, 4-シクロヘキサジカルボン酸を必須構成単位として有するポリエステル重合体（I）としては、多塩基酸成分としてイソフタル酸および／または 1, 4-シクロヘキサジカルボン酸を使用するものである。上記特定の多塩基酸に加えて使用可能な多塩基酸としては、芳香族多価カルボン酸、脂

脂肪族多価カルボン酸またはそれらの酸無水物などがあげられ、たとえば無水フタル酸、テレフタル酸、無水コハク酸、アジヒン酸、セバシン酸、アゼライン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸などがあげられる。これらの併用する多価カルボン酸のうち耐衝撃性などの機械的強度が向上する点から芳香族多価カルボン酸、特にテレフタル酸を単独の追加多塩基酸成分として使用することが好ましい。

一方の多価アルコール成分としては、耐候性をさらに向上させる点から、 β 位の水素がアルキル基で置換された多価アルコールを使用することが好ましい。具体例としては、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール（ネオペンチルグリコール）、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、ヒドロキシピバリルヒドロキシピバレート、水素添加ビスフェノールA、1,4-シクロヘキサンジメタノールなどが例示される。2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールが架橋性反応基を有するフッ素樹脂との相溶性の点から好ましい。さらに、従来よりポリエステルの合成に使用されている多価アルコールが併用できる。具体例としては、たとえばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノールなどの脂肪族グリコール類、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールSのエチレンオキサイド付加物などの芳香族ジオール類やトリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールなどの3価のアルコ

ール類があげられる。これらのうち 2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールを単独で、あるいは組合わせて使用することが、耐候性および架橋性反応基を有する含フッ素重合体 (II) との相溶性を向上させる点から好ましい。

ポリエステル重合体 (I) の構成単位として、必要に応じて 4-ヒドロキシ安息香酸、 ϵ -カプロラクトンなどのオキシカルボン酸単位を含有させてもよい。

発明 2 に用いられるポリエステル重合体 (I) は、極限粘度が 0.15 ~ 0.40 dl/g であることが必要であり、極限粘度が 0.20 ~ 0.35 dl/g であることが好ましい。ポリエステル重合体 (I) の極限粘度が 0.15 dl/g 未満では、粉体塗料にしたときの耐ブロッキング性などが低下する傾向があり、0.40 dl/g を超えると樹脂の粉碎性がわるくなる傾向がある。

また、発明 2 に用いられるポリエステル重合体 (I) は、水酸基価が 14 ~ 100 mg KOH/g、好ましくは 25 ~ 60 mg KOH/g の範囲であること、または酸価が 15 ~ 50 mg KOH/g であることが望ましい。水酸基価が 14 mg KOH/g 未満または酸価が 15 mg KOH/g 未満であると、塗料の表面に大きな凹凸が生じて平滑性が低下する傾向にあり、水酸基価が 100 mg KOH/g を超えると塗膜の機械的強度が低下する傾向にある。あるいは酸価が 50 mg KOH/g を超えるとエポキシ樹脂系硬化剤の添加量を増加しなければならず、塗膜の耐候性が低下する傾向がある。

発明 2 におけるポリエステル重合体 (I) は、上記の

多塩基酸成分と多価アルコール成分（それらのエステル形成性誘導体を含む）を原料とし、常法によって、200～280℃の温度でエステル化またはエステル交換反応を行なった後、5 h P a 以下の減圧下で所定の極限粘度となるまで、200～300℃、好ましくは230～290℃の温度で重縮合反応を行なって高重合度のポリエステル重合体とする。ついで、これにアルコール成分またはカルボン酸成分を添加して、180～300℃、好ましくは220～280℃の温度で、所定の極限粘度と水酸基価または酸価が得られるまで解重合反応を行なう方法により調製することができる。

また、常法によって、エステル化またはエステル交換反応を行なった後、常圧下または50～100 h P a 程度の減圧下で200～300℃、好ましくは230～290℃の温度で、所定の極限粘度と水酸基価または酸価が得られるまで重縮合反応を行なう方法によって調製することもできる。

上記の解重合反応に用いる多塩基酸成分としては、イソフタル酸、フタル酸、無水フタル酸などのジカルボン酸や、トリメリット酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸などの三官能以上の多価カルボン酸が用いられる。

また、エステル化、エステル交換反応および重縮合反応においては、公知の反応触媒などを用いることができる。

好ましい熱硬化型ポリエステル重合体（I）の具体例としては、たとえばイソフタル酸／ネオペンチルグリコール共縮合体、イソフタル酸／テレフタル酸／ネオペンチルグリコール共縮合体、イソフタル酸／テレフタル酸

／ネオペンチルグリコール／エチレングリコール共縮合体、1,4-シクロヘキサジカルボン酸／ネオペンチルグリコール共縮合体、1,4-シクロヘキサジカルボン酸／テレフタル酸／ネオペンチルグリコール共縮合体、1,4-シクロヘキサジカルボン酸／テレフタル酸／ネオペンチルグリコール、エチレングリコール共縮合体などがあげられる。これらのうち特に耐候性に優れる点、含フッ素重合体（Ⅱ）との相溶性が良好な点から、イソフタル酸／テレフタル酸／ネオペンチルグリコール共縮合体、1,4-シクロヘキサジカルボン酸／テレフタル酸／ネオペンチルグリコール共縮合体が好ましい。

この熱硬化型ポリエステル重合体（Ⅰ）に混合する含フッ素重合体（Ⅱ）としては従来公知のもの、たとえば特公平6-104792号公報、特開平6-345822号公報、特開平6-184243号公報などが採用できる。

具体的には、たとえばフルオロオレフィン単位を必須成分とし、フルオロオレフィンに共重合可能な不飽和結合を有する化合物を共重合した重合体があげられる。フルオロオレフィンとしては、たとえばテトラフルオロエチレン、モノフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレンなどが例示され、塗膜に要求される性状、他の共重合体成分または硬化剤との組み合わせに応じ適宜選択することができる。また、これらフルオロオレフィンは2種以上を使用することもできる。特に好ましいフルオロオレフィンとしては、共重合反応性、耐候性などの点から、テト

ラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンなどのパーフルオロオレフィン、クロロトリフルオロエチレンである。

また発明2において、含フッ素重合体(II)として架橋性反応基を有する熱硬化型含フッ素重合体(IIa)を使用することが、ポリエステル重合体との相溶性、耐候性の面から好ましい。熱硬化型含フッ素重合体中に含まれる架橋性反応基としては、水酸基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、メルカプト基、グリシシル基、イソシアネート基などがあげられる。かかる架橋性反応基の共重合体への導入方法は、架橋性反応基を有する単量体を共重合せしめる方法、共重合体の一部を分解せしめる方法、共重合体の反応基に架橋性反応基を与える化合物を反応せしめる方法などの手段があげられる。

共重合法によって好適な架橋性反応基を導入し得る共単量体としては、たとえば水酸基を有するかまたは水酸基に変換され得る基を有する単量体であって、フルオロオレフィンと共重合可能な二重結合を有する単量体があげられる。具体例としては、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシイソブチルビニルエーテル、ヒドロキシシクロヘキシルビニルエーテルなどのヒドロキシアルキルビニルエーテル類；ヒドロキシ酢酸ビニル、ヒドロキシプロピオン酸ビニル、ヒドロキシ酪酸ビニル、ヒドロキシ吉草酸ビニル、ヒドロキシイソ酪酸ビニル、ヒドロキシシクロヘキサノカルボン酸ビニルなどのヒドロキシアルキルカルボン酸とビニルアルコールとのエステル類；ヒドロキシエチルアリルエー

テル、ヒドロキシプロピルアリルエーテル、ヒドロキシブチルアリルエーテル、ヒドロキシイソブチルアリルエーテル、ヒドロキシシクロヘキシルアリルエーテルなどのヒドロキシアルキルアリルエーテル類；ヒドロキシエチルアリルエステル、ヒドロキシプロピルアリルエステル、ヒドロキシブチルアリルエステル、ヒドロキシイソブチルアリルエステル、ヒドロキシシクロヘキシルアリルエステルなどのヒドロキシアルキルアリルエステル類；2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのアクリル酸またはメタクリル酸のヒドロキシアルキルエステル類；これらの部分的にフッ素置換された化合物などの1種または2種以上があげられる。水酸基導入用の共単量体としては、これらのうちの1種または2種以上を選択して使用してもよい。

またカルボキシル基を有する共単量体としては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、無水フマル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、ウンデシレン酸などの α 、 β -不飽和カルボン酸などのほか、アリルオキシプロピオン酸などのカルボキシルアルキルアリルエーテルやパーフルオロブテン酸などのフッ素置換単量体などがあげられる。また、グリシジル基を有する共単量体としては、たとえばグリシジル(メタ)アクリレート、グリシジルビニルエーテル、グリシジルアリルエーテルなどがあげられる。アミノ基を有する共単量体としては、たとえばアミノアルキルビニルエーテル、アミノアルキルアリルエーテルなどがあげられ

る。アミド基を有する共量体としては、たとえば（メタ）アクリルアミド、メチロールアクリルアミドなどがあげられる。ニトリル基を有する共単量体としては、たとえば（メタ）アクリロニトリルなどがあげられる。イソシアネート基を有する共単量体としては、たとえばヒニルイソシアネート、イソシアネートエチルアクリレートなどがあげられる。活性ハロゲン基を有する共単量体としては、たとえば塩化ビニル、塩化ビニリデンなどがあげられる。

架橋性反応基導入用共単量体としては、フルオロオレフィンとの共重合性に優れる点から、特にビニル系またはアシル系のエーテルまたはエステル化合物を採用することが好ましい。

また、共重合体の一部を分解せしめる方法としては、重合後加水分解可能なエステル基を有する単量体を共重合せしめた後、共重合体を加水分解することにより、共重合体中にカルボキシル基を生成せしめる方法が例示される。また、このようにエステル加水分解を行わずに直接硬化反応において、エステル交換反応で架橋結合を形成させることもできる。

共重合体に架橋性反応基を与える化合物を反応せしめる方法としては、たとえば水酸基含有含フッ素共重合体に無水コハク酸などの二価カルボン酸無水物を反応させることによりカルボキシル基を導入する方法などが好適に採用することができる。

発明 2 に用いる熱硬化型含フッ素重合体（II a）には、上記のフルオロオレフィン単位および架橋性反応基含有単位のほかに、含フッ素重合体の融点またはガラス転移

点を下げ、塗装作業性をさらに向上せしめるため、塗膜に適当な硬度、可撓性、光沢などの物性を付与するために、さらに上記２種の成分と共重合可能な共単量体を共重合することができる。かかる任意共単量体としては、フルオロオレフィンと共重合可能な程度に活性な不飽和基を有し、塗膜の耐候性を著しく損わないものが採用される。

そのような任意共単量体としては、エチレン性不飽和化合物が好適であり、たとえばエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、吉草酸ビニル、シクロヘキサノカルボン酸ビニルなどのアルキルカルボン酸とビニルアルコールとのエステル類；エチルアリルエーテル、プロピルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、イソブチルアリルエーテル、シクロヘキシルアリルエーテルなどのアルキルアリルエーテル類；エチルアリルエステル、プロピルアリルエステル、ブチルアリルエステル、イソブチルアリルエステル、シクロヘキシルアリルエステルなどのアルキルアリルエステル類；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのアルケン類；アクリル酸、メタクリル酸；エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、２－エチルヘキシルメタクリレートなどのアクリル酸また

はメタクリル酸のエステル類；またはこれらの部分的にフッ素置換された化合物などがあけられる。かかる任意共単量体は1種または2種以上を選択して使用してもよい。

これら任意共単量体としては、フルオロオレフィンとの共重合性の優れるヒニル系、アリル系化合物またはアルケン類が好ましく採用される。また、ヒニル系、アリル系のアルキルエステルあるいはアルキルエーテルを採用する場合、アルキル基は炭素数2～10程度の直鎖状、分岐状または脂環状のアルキル基を好適に使用することができる。

以上の点から、熱硬化型含フッ素重合体の例としては、たとえばテトラフルオロエチレン、シクロヘキシルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン、イソブチレン、ヒドロキシブチルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、エチレン、ヒドロキシブチルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、エチレン、ヒドロキシブチルビニルエーテル、安息香酸ビニル共重合体、ビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレン、パーフルオロブテン酸共重合体、クロロトリフルオロエチレン、シクロヘキシルビニルエーテル、パーサチック酸ビニル、ヒドロキシブチルビニルエーテル共重合体、クロロトリフルオロエチレン、シクロヘキシルビニルエーテル、安息香酸ビニル、ヒドロキシブチルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン、シクロヘキシルビニルエーテル、パーサチック

酸ビニルノヒトロキシブチルビニルエーテル共重合体、クロロトリフルオロエチレンノシクロヘキシルビニルエーテルノヒトロキシブチルビニルエーテルノエチルビニルエーテル共重合体などが例示される。

発明 2 で特に好適に使用できる熱硬化型含フッ素重合体 (II a) としては、テトラフルオロエチレンやヘキサフルオロプロピレンなどのパーフルオロオレフィンとビニルエーテルおよび/またはビニルエステルとを必須成分とする共重合体である。この樹脂を用いるときは、その優れた密着性、透湿性から、金属基材の高い発錆防止効果がさらに得られる。

また、発明 2 の熱硬化性粉体塗料組成物に用いられる熱硬化型含フッ素重合体 (II a) はフッ素含有量が 10 重量%以上であることが望ましい。フッ素含有量が 10 重量%未満の場合には十分な耐候性を有する塗膜を得ることができない。

また、熱硬化型含フッ素重合体 (II a) は、100～180℃で測定したときの MFR が 0.1～100 g/10 分の範囲にあることが望ましい。低温側の 100℃で測定したときの MFR が 0.1 g/10 分より小さいと、顔料などの他の添加剤との混練時に樹脂の熔融性が充分でなく得られた塗膜は発色性、耐候性、耐衝撃性に劣るものとなる。また高温側の 180℃の MFR が 100 g/10 分より大きくなると、熔融混練時の樹脂の粘度が低くなり熔融混練が充分でなく、やはり得られた塗膜は発色性、耐候性、耐衝撃性に劣るものとなる。

さらに、熱硬化型含フッ素重合体 (II a) は 30～120℃のガラス転移温度を有していることが望ましい。

ガラス転移温度が30℃以下では得られた塗料組成物の貯蔵安定性が充分でなく、また120℃を超えると溶融混練性が低下し、顔料などの他の添加剤を溶融混練過程で充分に分散できなくなる。

発明2の熱硬化型粉体塗料組成物の樹脂成分は、以上の熱硬化型ポリエステル重合体(I)の1種または2種以上と含フッ素重合体(II)の1種または2種以上とからなる。重合体(I)と重合体(II)との混合割合(I)/(II)は、重量比で99/1~1/99という広い範囲が採用できるが、ポリエステル重合体(I)の耐候性の改良を重視する面からは、好ましくは50/50~1/99である。含フッ素重合体(II)が少なくなっていくと耐候性の向上効果が小さくなり、多くなっていくと塗膜の外観、たとえば平滑性や光沢、可撓性が低下するほか、塗料化作業性がわるくなる傾向にある。ただ、ポリエステル重合体(I)のもつ塗膜の物理的性能(たとえば可撓性など)の改良の面を特に利用したい場合、重合体(I)と重合体(II)との混合割合(I)/(II)を99/1~50/50としてもよく、さらに前述の含フッ素重合体(A)を使用する場合は、75/25~50/50の範囲でも耐候性と塗膜外観が適度にバランスがとれた塗膜を形成することができる。

本発明1および2の熱硬化型粉体塗料組成物は上記樹脂成分に硬化剤を配合して製造される。

硬化剤としては、従来より熱硬化型ポリエステル樹脂粉体塗料および/または熱硬化型含フッ素樹脂粉体塗料に使用されているものが使用でき、たとえばブロック化イソシアネート化合物、酸無水物、ポリアミン化合物、

グリシジル化合物、イソシアヌレート化合物、多塩基酸などがあげられる。配合量は重合体の架橋性反応基の量に対応する硬化剤量、好ましくは、0.8～1.2倍当量の範囲である。

そのほか、粉体塗料で通常使用されている各種の添加剤、たとえば顔料、充填剤、紫外線吸収剤、レベリング剤、流動性調整剤、酸化防止剤、熱劣化防止剤、艶調整剤、電荷制御剤、発泡防止剤なども適宜配合してもよい。こうした第三成分にも塩素を含有しないものを用いることが好ましい。

顔料としては、たとえば二酸化チタン、ベンガラ、黄色酸化鉄、カーボンブラックなどの無機顔料；フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、キナクリドン系赤色顔料、イソインドリノン系黄色顔料などの有機顔料；タルク、シリカ、炭酸カルシウムなどの体質顔料；アルミ粉、ステンレススチール粉などの金属粉；マイカ粉などの1種または2種以上があげられる。また、ピロリン酸、トリポリリン酸塩に代表される防錆顔料を配合することも好ましい。

熱硬化型粉体塗料は公知の熱硬化性粉体塗料製造法と同様に各成分をドライブレンドしたのち熔融混練し、粉碎して調製することができる。所望により、配合する第三成分を樹脂成分および硬化剤に予め配合しておいてもよい。粉体塗料の平均粒径は通常400 μ m以下である。

被塗装物としては、鉄、アルミニウム、ステンレススチール、銅、亜鉛またはこれらの合金類、たとえば不銹鋼、真ちゅうなどの金属基材のほか、プラスチック基材、ゴム基材、セラミック基材、天然基材などがあげられる。

塗装は、たとえば市販の静電粉体塗装機や流動浸漬装置などによる塗装方法が採用でき、均一に塗装したのち熱風炉、赤外炉、誘電加熱炉などで焼付けして塗膜が形成される。

つぎに本発明 1 および 2 を合成例および実施例により具体的に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

合成例 1 ～ 6（熱硬化型ポリエステル重合体の合成）

表 1 に示した原料化合物を、表 1 に示した量（モル部）でエステル化反応槽に仕込み、圧力 0.05 ～ 0.25 MPa G、温度 200 ～ 260℃ で 4 時間エステル化反応を行った。得られたエステル化物を重縮合反応槽に移送した後、三酸化アンチモンを 4×10^{-4} モル／酸成分 1 モルの割合で添加し、0.4 hPa に減圧し、280℃ で 3 時間重縮合反応を行い、極限粘度 0.45 dl/g のポリエステル樹脂を得た。次いで、このポリエステル樹脂に表 1 に示した解重合剤を表 1 に示した量（モル部）添加し、常圧下、270℃ で 1 時間解重合反応を行った後、表 1 に示す特性値を有するポリエステル樹脂を得た。ポリエステル重合体の特性値等は次の方法で求めた。

(a) 極限粘度：フェノールと四塩化エタンとの等重量混合物を溶媒とし、温度 20℃ で測定した。

(b) 水酸基価：樹脂を無水酢酸でアセチル化した後、水酸化カリウムメタノール溶液で滴定して求めた。

(c) 酸価：樹脂 0.5 g をジオキサン／蒸留水 = 10／1（重量比）の混合溶媒 50 ml に溶解し、加熱還流後、0.1 規定の水酸化カリウムメタノール溶液で滴定して求めた。

(d)軟化温度：60～100メッシュの大きさに粉碎した樹脂を直径2.5mm、長さ150mmの有底ガラス管に30mmの高さまで充填し、樹脂充填部を油浴中に浸漬して、1℃/分の速度で昇温し、液化し始める温度を目視で求め、軟化温度とした。

表1において、略号で示した化合物は、次のものを表す。

I P A : イソフタル酸

C H D A : 1,4-シクロヘキサンジカルボン酸

T P A : テレフタル酸

N P G : ネオペンチルグリコール

E G : エチレングリコール

T M P : トリメチロールプロパン

G C : グリセリン

T M A : トリメリット酸

表 1

ポリエステル重合体		合 成 例					
		1	2	3	4	5	6
原料化合物	IPA	80		60		80	
	CHDA		80				
	TPA	20	20	40	100	20	100
	NPG	145	145			135	
	EG			145	145		135
解重合剤	TMP	2	2		3		
	GC			3	2		
	NPG	2	2				
	IPA					4	
	TMA					4	4
樹脂特性	極限粘度 (dl/g)	0.28	0.31	0.33	0.29	0.21	0.29
	水酸基価 (mgKOH/g)	24	25	22	30		
	酸価 (mgKOH/g)					47	34
	軟化温度 (°C)	79	80	80	82	78	83
ポリエステル重合体の略称		I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I-6

合成例 7 (熱硬化型含フッ素重合体の製造)

内容積 300 ml のステンレススチール製攪拌機付耐圧反応器に、*t*-ブタノール 157 g、シクロヘキシルビニルエーテル (c-HxVE) 28 g、VeoVa9 (シェル化学社製のバーサチック酸ビニル) 11 g、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル (HBVE) 11 g、炭酸カリウム 1 g およびアソビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.07 g を仕込み、液体窒素により固体脱気により溶存空気を除去した。ついでクロロトリフルオロエチレン (CTFE) 50 g を導入し徐々に昇温し、温度 65℃ に維持しながら攪拌下で反応を続け、10 時間後に反応器を水冷して反応を停止した。室温まで冷却したのち未反応モノマーを抜き出し、反応を終了した。ついで 60℃ に加熱し、1 mmHg の減圧下で 24 時間かけて分散媒を除去して熱硬化型含フッ素共重合体 (II-1) を得た。得られた含フッ素共重合体は仕込みモノマー量とほぼ同じ組成のクロロトリフルオロエチレン/シクロヘキシルビニルエーテル/VeoVa9/4-ヒドロキシブチルビニルエーテル共重合体であり、ガラス転移温度は 48℃、140℃ で測定した熔融粘度 MFR は 10 g/10 分、水酸基価は 54 mg KOH/g であった。

この熱硬化型含フッ素重合体 (II-1) を衝撃式ハンマーミルで粉碎して粉末とした。

合成例 8 ~ 9

表 2 に示す組成のモノマー混合物を使用し、溶媒 (*t*-ブタノール) および重合開始剤 (AIBN) の量を適宜変更したほかは合成例 7 と同様にして表 2 に示す熱硬

化型含フッ素重合体を製造した。

得られた熱硬化型含フッ素重合体を衝撃式ハンマーミルで粉碎して粉末とした。

合成例 10

容量 4000 ml のステンレススチール製オートクレーブに、脱イオン水 760 g、炭酸カリウム 7.6 g を仕込んだ後、窒素加圧、脱気を 3 回繰り返し、溶存酸素を除いた。減圧下に、クロロフルオロエタン (H C F C 1 4 1 b) 580 g、ヘキサフルオロプロペン (H F P) 340 g、H B V E 3.1 g、安息香酸ビニル (V B z) 2.1 g を仕込み 35 °C に温度を調整した。さらにテトラフルオロエチレン (T F E) / エチレン (E t) の 82 / 18 モル % 比のモノマーで 0.96 MPa まで圧力を調整し、ついでイソブチリルパーオキシドの 25 % フロン 225 溶液 23 g を仕込み反応を開始した。反応と共に圧力の低下が起こるので、T F E / E t / H F P の 45 / 39 / 16 モル % 比の混合モノマーを連続供給し、槽内圧力を 0.96 MPa に保った。また、H B V E 15.8 g 及び V B z 11.3 g を連続的に供給し、6 時間毎に、イソブチリルパーオキシドの 25 % フロン 225 溶液 12 g を追加しながら 8 時間反応を行った後、槽内を常温、常圧に戻し、反応を終了とした。得られた固形分を洗浄、乾燥し、含フッ素共重合体 (II-4) 126 g の白色粉末を得た。得られた含フッ素共重合体は、T F E / H F P / E t / V B z / H B V E (41 / 24 / 14 / 10 / 11 重量 %) からなる共重合体であり、ガラス転移温度は 40 °C、140 °C で測定した熔融粘度 M F R は 120 g / 10 分、水酸基価は 53 mg K

O H / g であった。

この含フッ素共重合体を衝撃式ハンマーミルで粉碎した。

合成例 1 1

表 2 に示す組成のモノマー混合物を使用したほかは合成例 7 と同様にして含フッ素重合体を製造した。この重合体 1 0 0 部をキシレン 1 0 0 部中に溶解し、無水コハク酸 5 . 0 部およびトリエチルベンジルアンモニウムクロライド 0 . 0 5 部を加え、攪拌機付き四ツ口フラスコ中で 1 0 0 ℃ に加熱し、3 時間攪拌下に反応させたのち冷却し、反応を終了した。ついで 6 0 ℃ に加熱し、1 m m H g の減圧下で 2 4 時間かけて溶媒を除去してカルボキシル基を有する熱硬化型含フッ素共重合体(II - 5)を得た。

得られた熱硬化型含フッ素重合体を衝撃式ハンマーミルで粉碎して粉末とした。

表 2 中の各略号はつぎの化合物を示す。

C T F E : クロロトリフルオロエチレン

T F E : テトラフルオロエチレン

H F P : ヘキサフルオロプロピレン

E t : エチレン

c - H x V E : シクロヘキシルビニルエーテル

V e o v a 9 : シェル化学社製のパーサチック酸ビニル

V B z : 安息香酸ビニル

H B V E : 4 - ヒドロキシブチルビニルエーテル

E V E : エチルビニルエーテル

表 2

含フッ素重合体	合 成 例				
	7	8	9	10	11
モノマー組成(重量%)					
CTFE	50	51	50	—	50
TFE	—	—	—	41	—
HFP	—	—	—	24	—
Et	—	—	—	14	—
c-HxVE	28	25	28	—	25
Veova9	11	—	—	—	—
VBz	—	10	—	10	5
HBVE	11	14	11	11	20
EVE	—	—	11	—	—
合計	100	100	100	100	100
重合体物性					
水酸基価(mgKOH/g)	54	68	54	53	46.9
酸価(mgKOH/g)	—	—	—	—	26.7
ガラス転移温度(°C)	48	45	45	40	42
MFR(g/10分)	10	55	9	120	20
含フッ素重合体の略称	II-1	II-2	II-3	II-4	II-5

実施例 1

合成例 1 で製造した熱硬化型ポリエステル重合体粉末 (I-1) 41.8 部、合成例 7 で製造した熱硬化型含フッ素重合体 (II-1) 17.9 部、硬化剤 (ϵ -カプロラクタムブロックイソシアネート、ヒュルス社製の B-1530) 9.8 部、顔料 (二酸化チタン) 30 部およびレベリング剤 (モンサント社製のモダフロー) 0.5 部をヘンシェルミキサー (三井化工機 (株) 製) により 1 分間ドライブレンドした。ついでこの混合物を 100℃で押出混練機 (ブス社製のブスコニーダー PR-46) により熔融混練し、冷却後、衝撃式ハンマーミルで粉碎した。得られた粉体を 150 メッシュのスクリーンを通して分級し、熱硬化型ポリエステル樹脂粉体塗料組成物を製造した。

この粉体塗料組成物を 150 × 75 × 1 mm のリン酸亜鉛処理 (厚さ 0.8 mm) 鋼板にコロナ式粉体塗装ガン (小野田セメント (株) 製の GX3300) を用い、印加電圧 40 kV で塗装し、190℃で 20 分間焼き付けを行なって試験用の塗板を得た。この塗板に対して以下の試験を行なった。結果を表 3 に示す。

硬化塗膜厚さ：

渦電流式膜厚計 E L 1 0 D ((株) サンコウ電子研究所製) を用いて測定する。

塗膜外観：

蛍光灯を塗膜に写して見たとき、塗膜表面に映る蛍光灯の形を目視で評価する。

A：ゆがみがない。

B：若干ゆがみがある。

C : ゆがみがある。

D : 大きくゆがんでいる。

光沢 :

J I S K 5 4 0 0 6 . 7 . 6 0 に従い、60度の鏡面反射角を測定する。

耐候性 :

J I S K 5 4 0 0 9 . 8 . 1 に従い、岩崎電気(株)製アイスーパーUVテスターW-13型(L i g h t / D e w / R e s t = 1 1 / 1 1 / 1 H R を 1 サイクルとする)にて促進耐候性試験を2000時間行なったのち、光沢保持率(初期光沢に対する試験後の光沢の割合)を測定する。

可撓性 :

A A M A 6 0 5 に従ったベンディング試験で行う。

密着性 :

塗板を沸騰水中に2時間浸漬したのち、J I S K 5 4 0 0 8 . 5 . 1 の碁盤目試験法に従って調べる。

粉碎性 :

粉碎後、全体に対する400 μ m以上の大きさの粒子の占める割合を調べ、つぎの段階で評価する。

A : 0 %

B : < 1 %

C : 1 ~ 1 0 %

D : > 1 0 %

耐ブロッキング性 :

粉体塗料組成物15 gを直径40 mmの試験管に採取し、20 g / c m²の荷重をかけて35℃で240時間放置したのち取り出し、粉末の流動性および融着の状態を

次の段階で評価する。

A：融着が全く認められず、流動性に変化がない。

B：わずかに流動性が低下している。

C：部分的に融着が認められる。

D：全体が大きな塊となっている。

実施例 2 ～ 1 2

表 3 に示す組成の熱硬化型粉体塗料組成物を実施例 1 と同様にして製造し、実施例 1 と同様にして塗装し、各種の試験を行った。結果を表 3 に示す。

表 3、表 4 および表 5 中の T G I C はトリグリシジルイソシアヌレートである。

表 3

[illegible]

実施例 13 ～ 18

表 4 に示す組成の熱硬化型粉体塗料組成物を実施例 1 と同様にして製造し、実施例 1 と同様にして塗装し、各種の試験を行なった。結果を表 4 に示す。なお、表 4 には前記実施例 1、2、9 および 10 を併せて記載してある。

表 4

		実 施 例									
		1	2	13	14	15	16	17	18	9	10
粉体塗料組成 (重量部)	ポリエステル重合体(I)										
	I-1	41.8	23.0								
	I-2			41.6	22.9			41.8	23.0		
	I-3					42.0	23.0				
	I-5									45.2	26.1
塗料組成 (重量部)	含フッ素重合体(II)										
	II-1	17.9	34.5	17.9	34.5	18.0	34.6				
	II-3							17.9	34.5	19.4	39.2
硬化剤	II-5										
	B1530	9.8	12.0	10.0	12.1	9.5	11.9	9.8	12.0		
TGIC											
顔料		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
レベリング剤		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(I)/(II)		70/30	40/60	70/30	40/60	70/30	40/60	70/30	40/60	70/30	40/60
膜厚 (μm)		40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
塗膜外観		A	B	A	B	A	B	B	C	A	B
光沢		88	80	89	81	89	79	70	68	88	79
耐候性		80%	90%	79%	88%	75%	80%	65%	75%	78%	87%
可とう性		1T	1T	1T	1T	1T	1T	1T	1T	1T	1T
密着性		100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
粉砕性		A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
耐ブロッキング性		A	A	A	A	A	A	B	B	A	A

比較例 1 ~ 5

表 5 に示す組成の比較用の熱硬化型粉体塗料組成物を実施例 1 と同様にして製造し、実施例 1 と同様にして塗装し、各種の試験を行なった。結果を表 5 に示す。

表 5

		比較例				
		1	2	3	4	5
粉体塗料組成 (重量部)	ポリエステル重合体(A)	62.1	61.8	63.9		22.7
	I-1					
	I-3					
	I-4					
	I-5					
	含フッ素重合体(B)				54.7	34.2
	II-1					
	II-3					
塗膜特性	硬化剤	7.4	7.7	5.6	14.8	12.6
	B1530					
	TGIC					
	顔料	30	30	30	30	30
	レベリング剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	(I)/(II)	100/0	100/0	100/0	0/100	40/60
塗膜特性	膜厚(μm)	40	40	40	40	40
	塗膜外観	A	A	A	D	D
	光沢	90	91	90	65	63
	耐候性	40%	31%	32%	98%	48%
	可とう性	3T	3T	3T	1T	2T
	密着性	100/100	100/100	100/100	0/100	100/100
	粉砕性	A	A	A	D	D
	耐ブロッキング性	A	A	A	C	B

表 3 ～ 5 の結果から、以下の効果が示される。

まず、発明 2 で使用する特定のポリエステル重合体を単独で使⽤した場合（比較例 1 ～ 3）、塗膜外観は優れているが耐候性および可撓性に劣る。また発明 1 で使用するビニルエステル単位を含有する特定の含フッ素重合体を単独で使⽤した場合（比較例 4）、耐候性は非常に優れているが、塗膜外観がわるく、密着性および粉体の貯蔵安定性もわるい。さらに、ビニルエステル単位を含まない含フッ素重合体と汎用ポリエステル重合体を組合せて使⽤した場合（比較例 5）、貯蔵安定性は改良されているが、塗膜外観が劣るうえ、耐候性も改善されていない。

一方、発明 1 で使用する特定の含フッ素重合体（A）をポリエステル重合体（B）と併用する場合（実施例 1 ～ 12）、ポリエステル重合体（B）として汎用ポリエステル重合体を使⽤した場合（実施例 7、8、11、12）であっても耐候性が改善され塗膜外観にも優れており、さらにポリエステル重合体（B）として発明 2 で使用する特定のポリエステル重合体（I）を用いる場合（実施例 1 ～ 6、9、10）は耐候性および塗膜外観がいずれもバランスよく非常に優れている。

また、発明 2 で使用する特定のポリエステル重合体（I）を含フッ素重合体（II）と併用する場合は、含フッ素重合体（II）として発明 1 のビニルエステル単位を含有する特定の含フッ素重合体（A）を使⽤する場合（実施例 13 ～ 16 および実施例 1、2、9、10）、耐候性および塗膜外観がいずれもバランスよく非常に優れている。また、特定の含フッ素重合体（A）でなくても（実施例

17、18)、特定のポリエステル重合体(I)を使用していない比較例5に比べて耐候性と塗膜外観の両者、さらに粉碎性にも優れている。

産業上の利用可能性

本発明によれば、熱硬化型粉体塗料組成物における相反する課題である耐候性の向上と塗膜外観、たとえば光沢や平滑性をバランスよく向上させることができる。

請求の範囲

1. フルオロオレフィン単位およびビニルエステル単位を含み架橋性反応基を有する含フッ素重合体（A）および架橋性反応基を有するポリエステル重合体（B）と硬化剤とからなる熱硬化型粉体塗料組成物。
2. 前記含フッ素重合体（A）中のビニルエステル単位の分子量が70～400である請求の範囲第1項記載の粉体塗料組成物。
3. 前記ビニルエステル単位が、バーサチック酸ビニル単位および／または安息香酸ビニル単位である請求の範囲第1項または第2項記載の粉体塗料組成物。
4. イソフタル酸および／または1,4-シクロヘキサジカルボン酸を必須構成単位として有し、かつ架橋性反応基を有するポリエステル重合体（I）および含フッ素重合体（II）と硬化剤とからなる熱硬化型粉体塗料組成物。
5. 前記ポリエステル重合体（I）が、多塩基酸成分としてイソフタル酸および／または1,4-シクロヘキサジカルボン酸を含有し、ポリオール成分として β 位の水素がアルキル基で置換された多価アルコールを含有するポリエステル重合体である請求の範囲第4項記載の粉体塗料組成物。